

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-261267

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

B01J 2/00  
C01G 11/02  
H01S 3/108

(21)Application number : 04-063282

(22)Date of filing : 19.03.1992

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

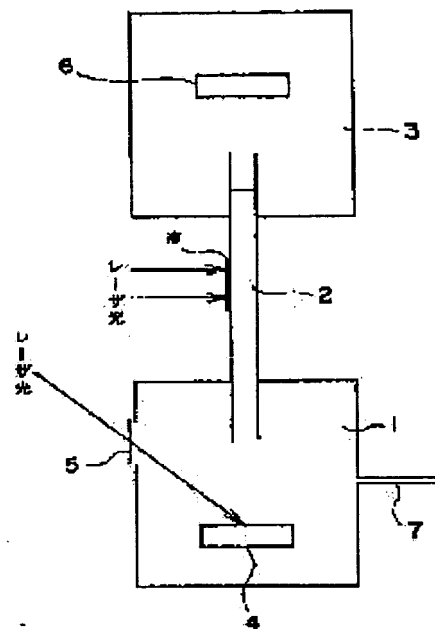
(72)Inventor : TSUNETOMO KEIJI  
KOYAMA TADASHI  
NAGATA HISAO  
TANAKA SHUHEI

## (54) PRODUCTION OF SUPERFINE SEMICONDUCTOR PARTICLE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To reduce a variance of the particle diameter distribution and to obtain superfine semiconductor particles capable of increasing the optical nonlinearity per unit superfine particle concn. by utilizing the variation of the optical absorption end with the particle diameters and reevaporizing only the fine particle capable of absorbing the light of a certain specified wavelength by photoirradiation.

**CONSTITUTION:** In the dispersion of the superfine semiconductor particles having several ten nm diameters, the variation of th optical absorption end with the particle diameters is utilized to re-evaporize only the fine particle capable of absorbing the light of a certain specified wavelength by photoirradiation, and a variance of the particle diameter distribution is reduced. For example, gaseous Ar is introduced into a vaporization device 1 to control the pressure to about 1Torr, the pressure in a collection chamber 3 is controlled to 10-5Torr, and a target 4 is irradiated with a laser beam to vaporize CdS<sub>0.6</sub>Se<sub>0.4</sub>. The superfine particles are collected on a collecting plate 6, and the superfine particles having about 4nm average diameter are obtained. The fine particles are successively formed under the same conditions, a reaction chamber 2 is irradiated with a laser beam, and the fine particles reduced in variance are obtained on the collecting plate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3358203

[Date of registration] 11.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-261267

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 2/00	A			
C 0 1 G 11/02				
H 0 1 S 3/108		8934-4M		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-63282

(22)出願日 平成4年(1992)3月19日

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 常友 啓司

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 小山 正

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(72)発明者 永田 久雄

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

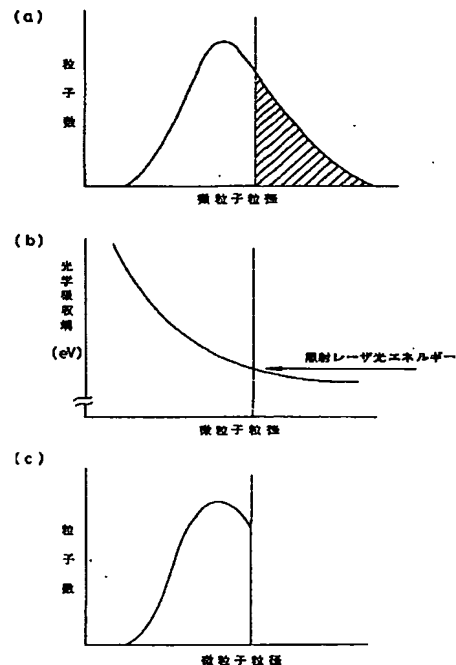
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体超微粒子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 超微粒子の粒径分布のバラツキを小さくし、単位超微粒子濃度当りの光学非線形性を増加することのできる半導体超微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 蒸発室1にはArガスを導入し、圧力を1 Torr程度に制御した。捕集室3の圧力を $10^{-5}$  Torrとして、ターゲットにレーザーを照射しCdS<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>を蒸発させた。捕集板6上で超微粒子を捕集し、平均粒径が約4 nmの超微粒子が得られた。この結果を基に、上記の条件と同一な条件で超微粒子を作製しながら、反応室2にターゲット蒸発に用いたのと同様にレーザーを照射した。この結果、捕集板上で粒径分布のバラツキの小さいCdS<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>超微粒子が捕集された。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数10nm以下の様々な粒径を持つ半導体超微粒子の分散状態において、粒径によりその光学吸収端が異なることを利用して、ある特定の波長の光を吸収する微粒子のみを光照射によって再蒸発させることにより、粒径分布のバラツキを小さくすることを特徴とする半導体超微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粒径分布のバラツキの小さい半導体超微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】超微粒子はバルクの持つ性質とは異なった性質を持つことが知られており、機能性材料としての応用が期待されている。例えばCdSなどの化合物半導体超微粒子は、粒径が小さくなるにしたがってバンド構造が離散化し、吸収端の高エネルギー側へのシフト等いわゆる量子サイズ効果が生じる（例えば A. J. Nozic et al., J. Phys. Chem., 89, 397 (1987)）。またこのような量子サイズ効果を有する材料は、大きな非線形光学効果を持つことも知られており、超高速の光スイッチや光論理素子等の非線形光学効果を用いた光制御素子への応用が期待されている。

【0003】半導体超微粒子の製造方法として古くから酸化還元反応を用いたコロイド分散系が知られている。例えばCdSの場合、Cd(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶液にNa<sub>2</sub>S溶液を加えると酸化還元反応が生じてCdS分散系が得られる（例えば R. Rossetti et al., J. Chem. Phys., 82, 552 (1985)）。その超微粒子の粒径は作製条件によって異なるが、直径10nm以下のコロイド粒子を容易に作製することができる。

【0004】半導体超微粒子の他の製造方法としてガス中蒸発法が知られている。これはAr等の不活性ガス雰囲気中で物質を加熱蒸発させると、その蒸気が雰囲気ガス分子と衝突して運動エネルギーを失い、かつ急冷されるために超微粒子を形成する。粒子の大きさは蒸発源からの距離に依存して変化し、蒸着源付近で捕集すると小さな粒径の超微粒子が得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のいずれの製造方法においても熱的あるいは化学的に平衡な反応過程を利用して超微粒子を製造しているために、製造された超微粒子は必然的に粒径の分布のバラツキが大きいという欠点があり、この粒径の分布のバラツキは、原理的なものであるから、製造条件を厳密にコントロールするだけでは完全に小さくすることはできない。この粒径の分布のバラツキは例えば超微粒子を非線形光学材料として応用した場合に以下のような影響をおよぼす。

【0006】非線形光学材料として半導体超微粒子を用

2

いる場合、非線形性の大きさは使用する光の波長と半導体超微粒子の粒径に密接に関係しており、あるエネルギーの光に対して非線形性が最も大きくなる粒径（最適な粒径）が存在する。したがって、目的とする光の波長において非線形性の大きな材料を得るためには、超微粒子の平均粒径を最適な粒径にするだけでなく、粒径の分布のバラツキも抑える必要がある。特に最適な粒径よりも大きな粒径を持つ微粒子では、量子サイズ効果によりその光学吸収端が最適な粒径を持つ微粒子のそれよりも低エネルギー側にシフトしているために、使用する光の波長における吸収係数を増加させ、その結果として実効的な非線形性の大きさを減少させる。以上の様に超微粒子の粒径の分布のバラツキはできるだけ小さい方が望しく、特に平均粒径よりも大きな粒径を持つ微粒子を取り除くことは例えば実効的な非線形性を増加させるといった応用面からみて非常に大切な問題である。

【0007】本発明は上記従来の問題点を解決し、超微粒子の粒径分布のバラツキを小さくし、単位超微粒子濃度当りの光学非線形性を増加することのできる半導体超微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の半導体超微粒子の製造方法は、数10nm以下の様々な粒径を持つ半導体超微粒子の分散状態において、粒径によりその光学吸収端が異なることを利用して、ある特定の波長の光を吸収する微粒子のみを光照射によって再蒸発させることにより、粒径分布のバラツキを小さくすることを特徴とする。

【0009】本発明は粒径に分布を持つ半導体超微粒子の分散状態において、単一波長でパワーの大きい光を照射することにより粒径の大きい超微粒子を選択的に蒸発させ、超微粒子が元来持っていた粒径分布のバラツキよりも小さな粒径分布のバラツキを持つ半導体超微粒子を得る。

【0010】図2により本発明の原理を説明する。図2は本発明の原理を説明するための模式図であって、

(a)は半導体超微粒子の粒径分布の例を示し、(b)は半導体超微粒子の粒径と光学吸収端の関係を（矢印は単色光源のエネルギーの例を示す）示し、(c)は本発明による製造方法により製造した場合の超微粒子の粒径分布の例を示す。

【0011】バルクの半導体にある波長の（あるエネルギーの）光を照射したとき、光のエネルギーがその半導体の光学吸収端のエネルギーよりも大きければ吸収される。特殊な化合物を除き、吸収されたエネルギーのうち大部分は熱エネルギーとなり半導体の温度を上昇させる。光のパワーが十分に大きい場合には、半導体はその融点以上にまで加熱されるので半導体は蒸発する。一方、粒径が極めて小さな粒子においては量子サイズ効果によりそれぞれの微粒子で光学吸収端が変化しているの

で、照射する光の波長をうまく選べば粒径の大きな微粒子のみに選択的に光を吸収させることができる。たとえば、図2(a)の様な粒径分布を持つ半導体超微粒子を考える。図2(b)に示すように、その量子サイズ効果により光学吸収端は粒径が小さくなるにしたがって高エネルギー側にシフトする。この半導体超微粒子に適当なエネルギー(図2(b)中の矢印)を持つ光を照射した場合は、その光を吸収する超微粒子と吸収しない超微粒子が存在する。(図2(a)で斜線で示した範囲の粒子は光を吸収する。)光のパワーが大きいくときには、バルクと同様に半導体の蒸発が起きるが、その蒸発が起きるのは光を吸収した超微粒子(粒径の大きい超微粒子、図2(a)の斜線部分)のみである。したがって、図2(c)に示すように、光照射後は粒径の大きい超微粒子が蒸発した分だけ、粒径分布のバラツキが抑えられている。

【0012】本発明に利用できるレーザー光源としては、目的とする半導体の種類や平均粒径によるが、例えばNd:YAGレーザーの基本波及びその高調波ならびにTi:サファイアレーザー等が使用できる。

【0013】

【作用】本発明の製造法によれば、ある粒径分布を持つ半導体超微粒子の集合体において、単一波長でパワーの大きい光を照射することにより粒径の大きい超微粒子を選択的に蒸発させることができるので、超微粒子の粒径分布のバラツキは小さくなり、単位超微粒子濃度当りの光学非線形性が増加する。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

#### 実施例1

図1に超微粒子製造に用いた製造装置を示す。本装置は超微粒子をガス中で作製する蒸発室1、光を照射して超微粒子のうちの粒径の大きなものを分解する反応室2および超微粒子を捕集する捕集室3からなる。蒸発室1には原料である半導体多結晶ターゲット4とレーザー蒸発用のレーザー光を導入する窓5および不活性ガスの導入管7を具備し、原料蒸発はターゲット4にレーザー光を照射することにより行う。蒸発した半導体が不活性ガスにより急冷され超微粒子となる。反応室2は直径5mmの内径を持つ石英管で、中央部にレーザー光導入用の無反射コーティングを施した窓を有し、捕集室3は差動排気により蒸発室1よりも圧力が低くなるように設定されている。この差圧により生成した超微粒子は反応室2を通して捕集室3へ導入され、捕集板6上で捕集される。この蒸発室と捕集室の間の差圧は、半導体超微粒子の平均粒径を決める上で非常に重要なパラメータの一つである。なお本製造装置において半導体超微粒子の平均粒径は上記の圧力差以外に蒸発室内の圧力、照射するレーザー光のパワー、ターゲット4から反応室2までの距離、

反応室内径の大きさ等で決まる。粒径の大きい超微粒子を選択的に蒸発させるためのレーザー光は石英製の反応室2の側面を通して導入する。

【0015】本装置を用いたCdS<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>超微粒子の製造方法について説明する。超微粒子原料として、市販のCdSとCdSeを上記組成で混合し一旦溶融して混晶にした後粉碎、焼結したものをを用いた。蒸発室1にはArガスを導入し、圧力を1 Torr程度に制御した。捕集室3の圧力を10<sup>-4</sup> Torrとして、ターゲットにYAGレーザー第二高調波(532nm、25J/cm<sup>2</sup>)を照射しCdS<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>を蒸発させた。捕集板6上で超微粒子を捕集し、分析したところ平均粒径が約4nmの超微粒子が得られていることがわかった。また、超微粒子の化学量論比を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析により測定したところ、ほぼターゲットの組成比と一致した。この結果を基に、上記の条件と同一な条件で超微粒子を作製しながら、反応室2にターゲット蒸発に用いたのと同様にYAGレーザー第二高調波(532nm、5J/cm<sup>2</sup>)を照射した。この結果、捕集板上で粒径分布のバラツキの小さいCdS<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>超微粒子が捕集された。

【0016】捕集板上で捕集したCdS<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>超微粒子をメタノール中に分散させて可視・紫外領域における光吸収特性を測定したところ、500nm付近に吸収ピークが観測された。吸収端付近のこのようなピークは、超微粒子の粒径分布のバラツキが小さいときにのみ観測されるもので、このことから粒径分布のバラツキが反応室へレーザーを照射する前に比べて抑えられていることがわかった。当然ながらこのピーク位置はターゲットの吸収端よりも短波長側にシフトしており、量子サイズ効果が確認できる。

【0017】さらに、捕集板上にカーボン支持膜を張り付け、その上に超微粒子を捕集したものを透過電子顕微鏡で観察したところ、反応室にレーザーを照射した場合には、しなかった場合に比べて、粒径6nm以上の超微粒子の数が極端に減少することがわかった。すなわち、粒径6nm以上の超微粒子が反応室へのレーザー照射により蒸発したことがわかった。

【0018】今回、CdS<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub>超微粒子について述べたがこれに限ることなく、例えばCdSe、ZnSe、CdTeをはじめとするII-VI族化合物半導体、GaAs、InP、InGaAsPなどのIII-V族化合物半導体等のいかなる半導体についても、その光学吸収端と同程度のエネルギーを持ちしかも半導体を蒸発させるに十分なパワーを持つレーザーがあれば、本発明による半導体超微粒子の製造方法が適用できる。実施例からわかるように、本発明ではレーザー照射前の原料となる超微粒子の製造方法には特に制限がない。したがって、原料となる超微粒子の製造方法としては、本実施例で用いたレーザー加熱以外に誘導加熱、抵抗加熱、蒸発室内の圧力によっては電子ビーム加熱、アーク放電

など種々の方法を適用できる。

#### 実施例2

次に、本発明による超微粒子製造方法を溶媒中のCdSコロイドに適用した例を図3により説明する。図3は本発明の実施例を示す超微粒子分散材料を製造するために用いた製造装置の断面図である。まず原料となるCdS超微粒子を、過塩素酸カドミウム( $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ )と硫化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}$ )を用いて作製した。 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の過塩素酸カドミウムのエタノール溶液100ccに $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の硫化ナトリウムのエタノール溶液100ccを室温で混合することでCdSコロイドエタノール溶液を作製した。この方法で得られたCdSコロイドは黄色で、この透過光吸収スペクトルを測定したところ420nm付近に肩を持ち、吸収の立ち上がりに相当する波長(オンセット波長)は480nmであった。バルクのCdSは室温で520nm付近にオンセットの波長を有しており、作製したCdSコロイドのバンドギャップは量子サイズ効果のために短波長側にシフトしている。また、従来報告されているCdSコロイドの吸収スペクトルと粒径の関係からその粒径を見積ると、5~7nmであると推定できる。

【0019】このようにして作製したエタノール中に分散したCdSコロイドを石英ガラス製の容器8に入れ、側面からYAGレーザーの第3高調波により励起した色素レーザー光(波長425nm、パワー密度 $5 \text{ J/cm}^2$ )を照射した。照射開始から約十分間で溶液の色が初期の黄色から薄黄色に変化した。その透過光吸収スペクトルは410nm付近にオンセットの波長を有しており、これは粒径の大きいCdSコロイドが分解されたために平均粒径が減少し吸収端が短波長側にシフトしたことを示している。レーザー光照射前の超微粒子について行ったのと同様な方法で粒径を見積ると、3~4nmと推定できる。\*

\*【0020】本実施例はCdSコロイドを用いているがこれに限ることなく、たとえばCdSeなど溶液中にコロイドが形成できるいかなる半導体においても、その吸収端よりも高エネルギーで十分なパワーを持つレーザーを用いることにより、本発明による超微粒子製造法が適用できる。

#### 【0021】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、粒径分布を持つ半導体超微粒子のある粒径以上のものを選択的に蒸発させることができるので、超微粒子の粒径分布のバラツキは小さくなり、単位超微粒子濃度当りの光学非線形性が増加する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す超微粒子分散材料を製造するために用いた製造装置の模式図である。

【図2】本発明の原理を説明するための模式図であって、(a)は半導体超微粒子の粒径分布の例を示し、

(b)は半導体超微粒子の粒径と光学吸収端の関係を(矢印は単色光源のエネルギーの例を示す)示し、

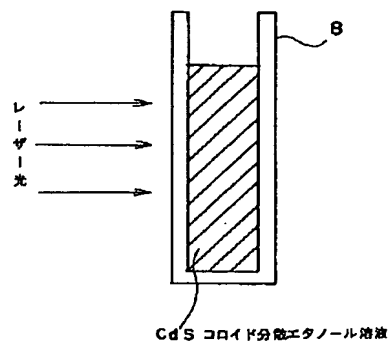
(c)は本発明による製造方法により製造した場合の超微粒子の粒径分布の例を示す。

【図3】本発明の実施例を示す超微粒子分散材料を製造するために用いた製造装置の断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 蒸発室
- 2 反応室
- 3 捕集室
- 4 ターゲット
- 5 レーザー光導入窓
- 6 捕集板
- 7 不活性ガス導入管
- 8 石英ガラス容器

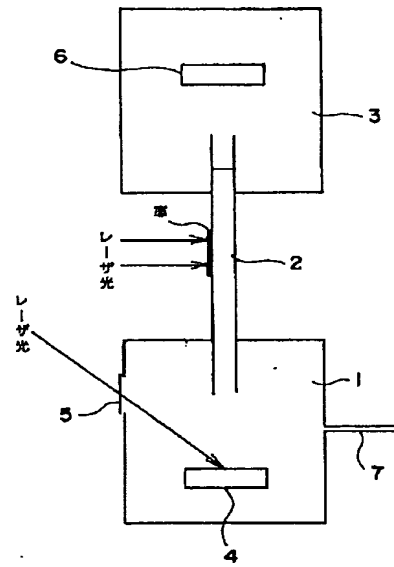
【図3】



(5)

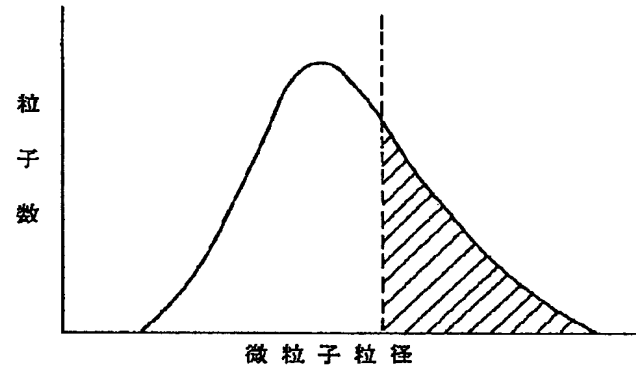
特開平5-261267

【図1】

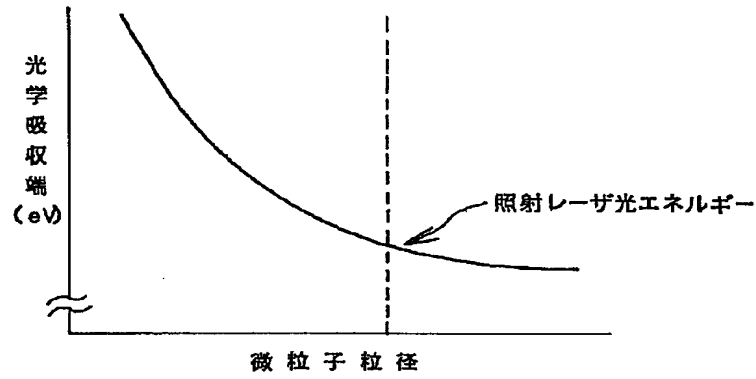


【図2】

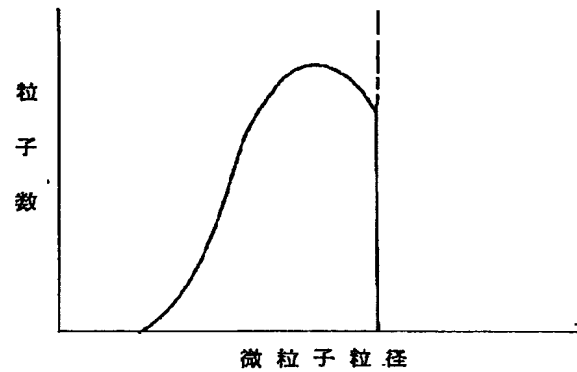
(a)



(b)



(c)



【手続補正書】

【提出日】平成4年4月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

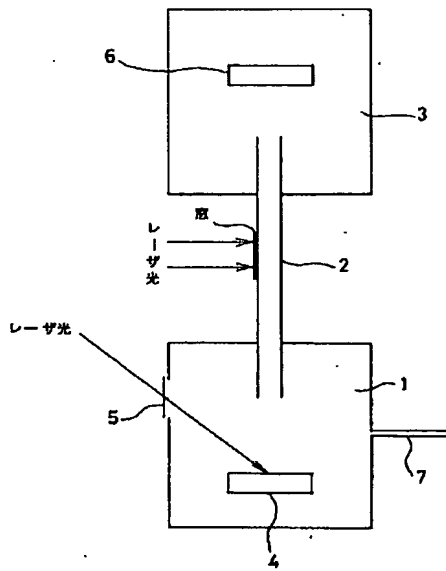
【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

(7)

特開平5-261267



【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

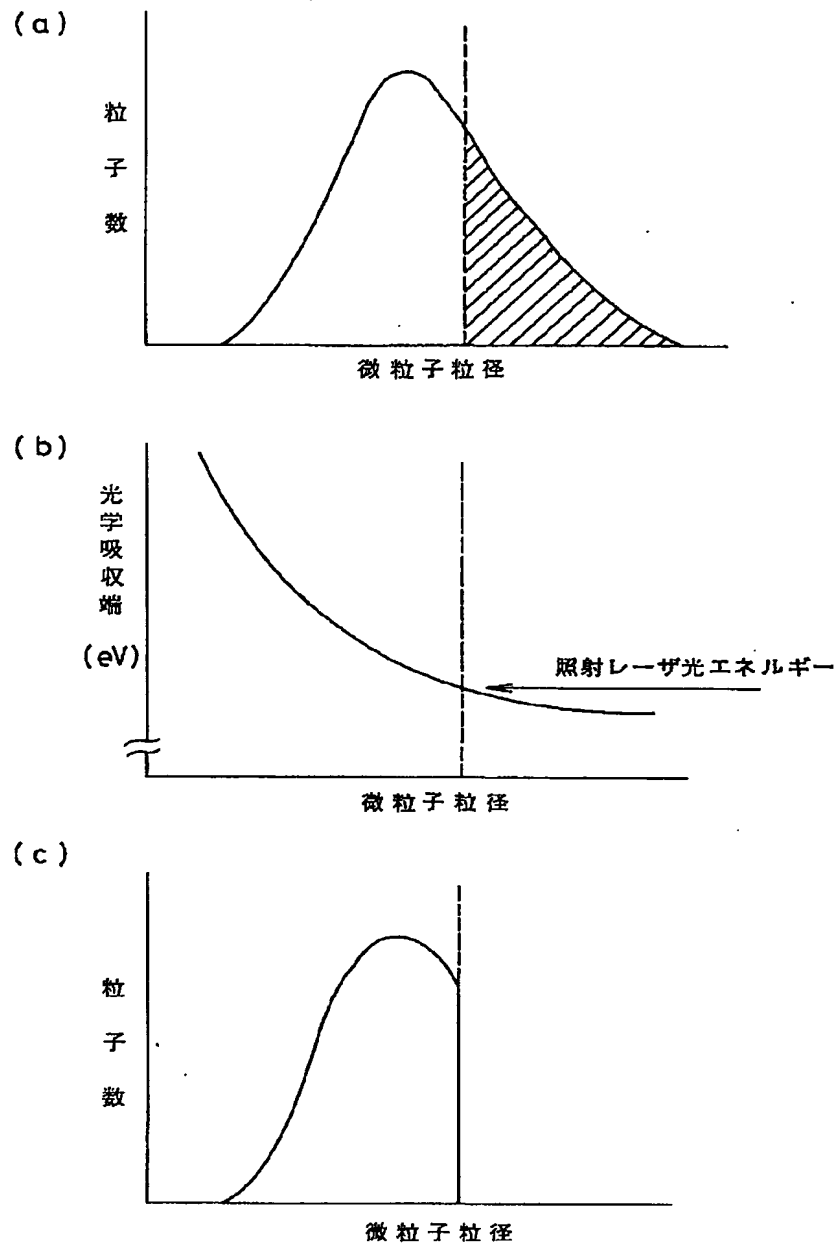
【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】





フロントページの続き

(72)発明者 田中 修平  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内